

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—145620

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 27/10  
C 09 K 3/00

識別記号

庁内整理番号  
6742—4H  
6526—4H

④ 公開 昭和55年(1980)11月13日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

④ 酸化剤の製造方法

① 特 願 昭54—53587

② 出 願 昭54(1979)5月1日

⑦ 発 明 者 井上誠  
横浜市保土ヶ谷区藤塚町174番

地ソニー株式会社中央研究所内

⑦ 出 願 人 ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番  
35号

⑦ 代 理 人 弁理士 土屋勝 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化剤の製造方法

2. 特許請求の範囲

飽和アルコールをオゾンで処理するようにした  
酸化剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、半導体の表面処理等に好適な酸化剤  
の製造方法に関するものである。

従来から使用されている代表的な酸化剤には、  
有害な金属(Mn, Cr, Pb, Hg, Se)を含むものや、  
人体を侵す作用のあるもの(過酸化水素、過硫酸  
化物、オゾン)が多い。また公知の有機酸化剤は  
合成技術が複雑であつたり、酸化剤自身が爆発性  
がある場合が多い。

本発明は、こうした実情を考慮し、全く新規な  
着想に基いてなされたものであつて、飽和アルコ  
ールをオゾンで処理するようにした酸化剤の製造  
方法に係るものである。この方法によつて、極め  
て簡単かつ低コストにして、安定で安全な酸化剤

を短時間に高収量で得ることができる。

本発明によれば、飽和アルコールにオゾンを作  
用させると、飽和アルコールが酸化され、その一  
部が有機酸化剤となるのである。即ち、炭化水素  
基の炭素に水酸基を有する飽和アルコールにおい  
て、オゾンの酸化作用によつて炭素—炭素の飽和  
結合が開裂され、酸化剤に転化されるものと考え  
られる。一方、有機化合物のオゾン処理に関して  
は、従来、炭素不飽和結合を開裂させることに関  
する研究や技術が圧倒的に多く、本発明のように  
飽和アルコールをオゾン処理することは見当らな  
いし、従来の既成概念から言つて全く考えられな  
い方法である。また従来の化学常識では、飽和アル  
コールを他の酸化剤で処理して得られる物質は  
酸化力のないケトン、アルデヒド、カルボン酸で  
あるとされている。これに対して本発明による方  
法によれば、オゾンという強力な酸化剤で飽和アル  
コールを処理することにより、従来の常識では  
想到し得ない酸化剤をはじめ製造できたのである。  
飽和アルコールをオゾン以外の他の酸化剤、

例えば酸素で処理することが考えられるが、酸素を使用すると酸化剤が殆んど生成されないことが判明している。

本発明による方法を具体的に実施するに際しては、飽和アルコール、或いは飽和アルコールと水との混合物に室温で、或いは必要とあれば加熱状態(30~100℃)でオゾンを導入する。オゾンは100%濃度であつてよいし、 $O_3$ 又は空気との混合気体であつてもよい。またオゾンはオゾン発生装置に $O_3$ を流入させることによつて得る。

本発明による方法で使用する飽和アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の脂肪族1価又は多価アルコール；シクロヘキサノール等の脂環式飽和アルコール；グルコース、レブロース、サッカロース、ソルビット、マンニット等の多価アルコール等が挙げられ、また広義にはポリビニルアルコール等の高分子のアルコールも使用可能で

(3)

ある。これらの飽和アルコールのうち、それ自体常温で液体であるか、或いは常温で液体のアルコール又は水に対して可溶性であり若しくはエマルジョンを形成し得るものが望ましい。上記アルコールのうち、エタノールが無公害性や酸化剤収量等の点で望ましい。上記飽和アルコールは特に、 $\text{-(R-O)}_n$  (但、R：ポリメチレン、 $n \geq 2$ )で表わされるポリエーテル型ポリオキシアルキレンは包含しないものである。このポリオキシアルキレンに比べて、本発明における上記飽和アルコールを原料とする場合には炭素-炭素間の結合を開裂するメカニズムで酸化剤が生成するので、反応が速く進行する。

本発明による方法においては、上記飽和アルコールの濃度は比較的高くするのがよく、50~100%と高くすると反応を十分に進行させることができる。上記飽和アルコール又はこの溶液は中性であり、この中性液体をそのまま原料として使用できるから、その調製や安全性の面で非常に有利である。

(4)

次に、本発明による方法を実験例に基いて詳細に説明する。

#### 酸化剤の製造装置

例えば第1図に示すような反応装置を使用した。この装置は、反応容器(1)内に飽和アルコール或いは飽和アルコールと水との混合物(2)を收容し、この液中に導管(3)を通じて $O_3$ または $O_2$ と $O_3$ との混合気体を吹き込み、必要に応じて湯浴(4)で加熱しながら反応を行うように構成されている。反応中の試料温度は温度計(5)で測定し、また反応容器(1)からの蒸気を還流冷却管(6)で冷却して、不要な蒸気以外はできる限り導管(7)に放出しないようにしている。この反応装置によつて、反応容器(1)内に生成物としての酸化剤が残つた。

#### 1価アルコール溶液のオゾン酸化

市販の飽和1価アルコール50%水溶液100grを60~80℃に湯浴で加熱し、これに $O_2$ と $O_3$ との混合気体を流入させた。オゾン発生機に流入する $O_3$ の流速は0.5 ml/minであり、実験に使つたアルコールはメタノール、エタノール、*n*-プロ

(5)

パノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノールであつた。

生成した酸化剤のうち1 mlを100 mlビーカーに採り、これに0.1 M-KI 10 mlを加えて遊離してくる $I_2$ を0.1 M- $Na_2S_2O_3$ で滴定した。 $I_2$ の消失に要した0.1 M- $Na_2S_2O_3$ 量を酸化剤量とした。酸化剤量を求める操作は後述の実験例でも同様に行つた。

上記反応の処理時間と生成酸化剤量との関係は第2図に示す通りであり、いずれの実験例でも酸化剤の生成が認められた。*n*-ブタノールの場合には、50%混合液が2相に分離するため、上層と下層に分けて酸化剤量を調べた。なお $O_2$ と $O_3$ との混合気体は公知のオゾン発生装置によつて供給されるが、この装置に供給した $O_3$ 流量と発生オゾンの割合 $O_3/O_2$ との関係は第3図に示す通りである。

#### 1価アルコールのオゾン酸化

原料アルコールに水を加えないでオゾン処理を行つた。エタノールは60~70℃に、シクロヘ

(6)

キサノールおよびn-オクタノールは65~75℃に加熱して、この中にO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>との混合気体を流入させた。エタノールおよびシクロヘキサノールは100℃を、n-オクタノールは50℃をそれぞれ300mlフラスコに入れ、オゾン発生機には0.5 l/minの流速でO<sub>3</sub>を流入して処理した。

処理時間と酸化剤生成量との関係は第4図の通りであり、いずれも酸化剤が生成し、大きな酸化剤量を示した。特にエタノールを原料とした場合の酸化剤量が大きい。

このことから、1価アルコールをオゾン処理すると、水分子の存否にかかわらず酸化剤が生成することが判つた。

#### 多価アルコールのオゾン酸化

多価アルコールを原料として、オゾン発生機に0.5 l/minの流速でO<sub>3</sub>を流させながら熱処理をした。

100%-エチレングリコールは85~90℃で、50%-エチレングリコール水溶液並びに50%-グリセリン水溶液は75~80℃で処理した

(7)

混合気体(0.5 l/min)を流入させた。

処理時間と酸化剤生成量との関係を第7図に示す。これによれば、室温でも酸化剤が生成し、また得られた酸化剤量は第4図と比べて大きな値を示した。このことは、加熱状態でオゾン処理する場合(第4図)には酸化剤の生成と同時にその熱分解も同時に進行するが、室温で処理する場合にはそうした熱分解が生じないことを示している。

#### アルコールのO<sub>3</sub>および空気処理

30~80℃で種々の飽和アルコールに0.5~1.0 l/minの流速でO<sub>3</sub>或いは空気を流入させた。即ち、50%-メタノール、50%-エタノール、50%-イソプロパノール、50%-n-オクタノール、50%-レプロース、50%-サツカロース、100%-n-オクタノール、100%-エチレングリコールをO<sub>3</sub>で、また50%-エタノール、50%-n-プロパノールを空気中で10~37時間処理してみた。

いずれの場合も、数時間の処理でKIよりI<sub>2</sub>を遊離する物質がほんのわずかに生成したが、その

(9)

結果、いずれも酸化剤が生成し、第5図に示すような処理時間と酸化剤量との関係が得られた。

このことから、多価アルコールを原料とする場合も、水分子の存否にかかわらず酸化剤が生成することが判つた。

#### 多価アルコール(糖類)のオゾン酸化

糖類の50%溶液に1.0 l/minの流速でO<sub>3</sub>とO<sub>2</sub>との混合気体を導入した。

グルコース、レプロース、サツカロースは75~80℃で、ソルビットは80~82℃で処理したときの処理時間と酸化剤量との関係は第6図の通りであり、いずれも酸化剤を形成した。マンニトと水との50%混合液についても、4時間おきに酸化剤量を調べながら、12時間同様の処理を行つた。いずれも酸化剤が認められた。

#### 室温におけるアルコールのオゾン処理

酸化剤合成時の危険性や経済性、さらには後述する当酸化剤の熱的な不安定性を考慮して、室温においてアルコールをオゾン処理した。即ち、エタノール100mlに室温(23.0℃)でO<sub>3</sub>とO<sub>2</sub>の

(8)

後の処理では酸化剤の増量はほとんど認められなかつた。比較的酸化剤量の変化が顕著であつた50%-レプロースおよび50%-サツカロースの例について、処理時間と酸化剤量との関係を第8図に示した。いずれにしても、O<sub>3</sub>或いは空気処理は、酸化剤の製法としては実用性がない。

#### 溶液の水素イオン濃度と酸化剤の安定性

得られた酸化剤溶液はいずれも酸性を示すが、溶液の酸化剤量がpHの変化によつてどのような影響を受けるかを調べた。即ち、50%-n-プロパノールをO<sub>3</sub>処理して得た酸化剤溶液1mlずつを採り、これに10mlのH<sub>2</sub>Oを加えた後、1N-NaOHを加えてpHを変化させた。

第9図は、1N-NaOHを加えて17時間経過した後の溶液のpHと酸化剤量との関係を示す。pHの増加に伴つて酸化剤量が明らかに減少している。また酸化剤溶液にNaOHを加えた際、pHが7以上になると、酸化剤が分解して酸を補償し、再びpHが下がつて溶液が安定化する現象が認められた。第9図によれば、本酸化剤はpH≦6において効果

(10)

的であることが分る。

#### 酸化剤の室温における安定性

酸化剤を室温に保つて酸化剤量の変動を調べた。100%エチレングリコールを $O_3$ 処理して得た酸化剤を密栓出来るガラス容器に入れ、1ヶ月程度室温で放置してその濃度変化を調べた。

経過時間と酸化剤量との関係は第10図に示す通りであり、酸化剤量は時間の経過と共に明らかに減少している。

#### 酸化剤の0℃における安定性

酸化剤溶液の0℃における酸化剤量の変化を調べた。メタノール、n-プロパノール、イソプロパノールの50%溶液をそれぞれ $O_3$ 処理して得た試料を、密栓出来るガラス容器またはポリエチレン容器に入れて0℃で20日間程度放置し、酸化剤を定量した。

結果は第11図に示す通りであり、酸化剤濃度に幾分減少傾向は認められるが、その値はほとんど変わらなかった。

#### 飽和アルコールを原料とした酸化剤の利用

03

4000程度の液中に、室温で人髪を投入した。5時間後に、 $O_3$ で処理していないエタノール中の試料と比較したところ、明らかに赤味を帯びていた。24時間後には、両者の色調の差はさらに大きくなった。繊維製品に付着した食器に対する作用を調べるために、消毒ガーゼを紅茶液、コーヒー液、ソース、醤油にそれぞれ浸し、1時間後に取り出してよく水洗して風乾した。これらの汚染ガーゼを上記と同様のエタノール系酸化剤に浸すと、直ちに褐色が認められ、2時間後に取り出した後に水洗して風乾した。いずれの試料も、オキシフル(三共(株)製)で同様の処理したものと肉眼的には同様の色調を示した。

#### 本発明による飽和アルコール系酸化剤の特徴

(1) 製法が極めて簡単で安価に合成できる。

飽和アルコールまたは飽和アルコール水溶液にオゾンを吹き込むだけという極めて簡単な方法なので、一般的な装置で熟練した技術者でなくとも合成できる。また原料も単近なアルコールとオゾンであり、非常に安価である。さらに反応に供しな

当酸化剤は水溶性であり、室温で比較的安定であるため、金属や半導体の表面処理剤、漂白剤、染色助剤、高分子物質の重合開始剤、殺菌剤、消毒剤、洗浄剤、有機化合物の合成原料等の用途が考えられる。これらのうち、表面処理剤および漂白剤としての簡単な知見が得られたので、以下に説明する。

#### (1) 半導体および金属の表面処理

100%エタノールを $O_3$ 処理して得た酸化剤量4000程度の酸化剤中に、室温で半絶縁性GaAs基板を投入すると、30分間のうちにその表面に白色の酸化膜が形成した。X線回折によると、酸化膜は非晶質であつた。同様の酸化剤中にアルミニウムフオイルを投入し、室温で放置したところ、2日後に黄色の干渉色を示す酸化膜が生成した。酸化剤中に水を加えた場合も同様の挙動を示し、また液温を上げるとさらに短時間に酸化膜を形成した。

#### (2) 漂白作用

100%エタノールを $O_3$ 処理して得た酸化剤量

04

かつたオゾンは二酸化マンガ処理などにより簡単に分解できるため、製造過程での公害の心配が不要である。

#### (2) 水溶性であること

酸化剤が水溶性であるため、種々の反応に利用出来、しかも燃焼等の災害も避けられるので多岐の用途が期待できる。

#### (3) 室温付近で比較的安定であり、作用は遅効性である。

0℃付近ではほとんど分解せず、室温ではゆっくり分解するが、数ヶ月間は酸化力を失うことはない。金属の酸化など、他の物質を処理する場合、室温では反応が緩慢であり、目的によつては加熱などにより反応を早める必要がある。それだけに当酸化剤は、皮膚等に触れさせても何等の傷害も認められなかつた。

#### (4) 無毒、無害性が期待できる。

本剤の毒性など、人体に対する作用は生理学的医学的検討を行つた後に議論されなければならない。しかし、

03

04

- (1) 毒性を持たないエタノールを原料とする場合、酸化剤収量が大きい。
- (11) 室温で急激な反応を示さない。
- (110) 合成時に有害な金属を使わず、反応に使用したオゾンは溶液の中から気体置換などにより簡単に追放できる。
- (111) 水溶性である。
- (112) 自然界に戻すと室温でゆつくり分解する。
- 等といった諸性質から、無毒、無害性が期待できる。
- (5) 短時間に高収量で酸化剤が合成できる。
- 他の方法と比較して、短時間に高収率で酸化剤を合成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明による方法を説明するためのものであつて、第1図は飽和アルコール系酸化剤の製造装置の概略断面図、第2図は50% - 1価アルコール水溶液を $O_3+O_2$ 処理したときの処理時間と酸化剤生成量の変化を示すグラフ、第3図はオゾン発生機への $O_3$ 流量と得られた $O_3$ 濃度との関係を

06

特開昭55-145620(5)

示すグラフ、第4図は100% - 1価アルコールを $O_3+O_2$ 処理したときの処理時間と酸化剤生成量との関係を示すグラフ、第5図は糖類以外の多価アルコールを $O_3+O_2$ で処理したときの処理時間と酸化剤生成量の変化を示すグラフ、第6図は50% - 糖類水溶液を $O_3+O_2$ で処理したときの処理時間と酸化剤生成量の変化を示すグラフ、第7図は50% - 糖類を $O_3$ で処理したときの処理時間と酸化剤生成量との関係を示すグラフ、第8図は室温においてアルコールをオゾン処理したときの処理時間と酸化剤生成量との関係を示すグラフ、第9図は得られたロープロパノール系酸化剤溶液の水素イオン濃度と酸化剤量との関係を示すグラフ、第10図は得られたエチレングリコール系酸化剤濃度の室温における経時変化を示すグラフ、第11図は得られた50% - 1価アルコール系酸化剤濃度の0℃における経時変化を示すグラフである。

なお図面に用いられている符号において、

- (2) ..... 飽和アルコールまたは飽和アルコールと水の混合物

06

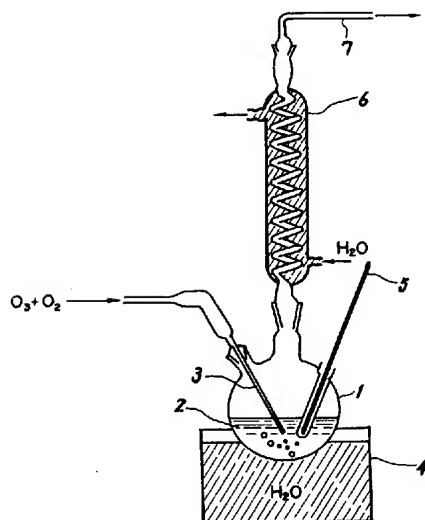
(4) ..... 湯浴

(5) ..... 温度計

である。

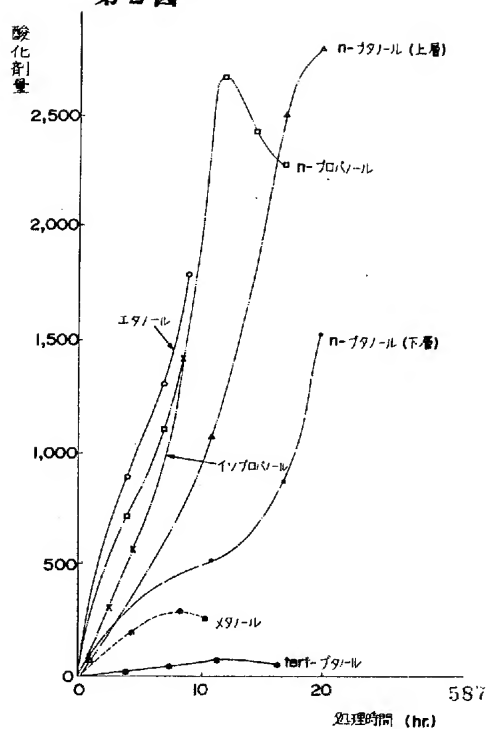
代 理 人	土 屋 勝
"	飯 阪 泰 雄
"	達 坂 宏
"	松 村 修

第1図

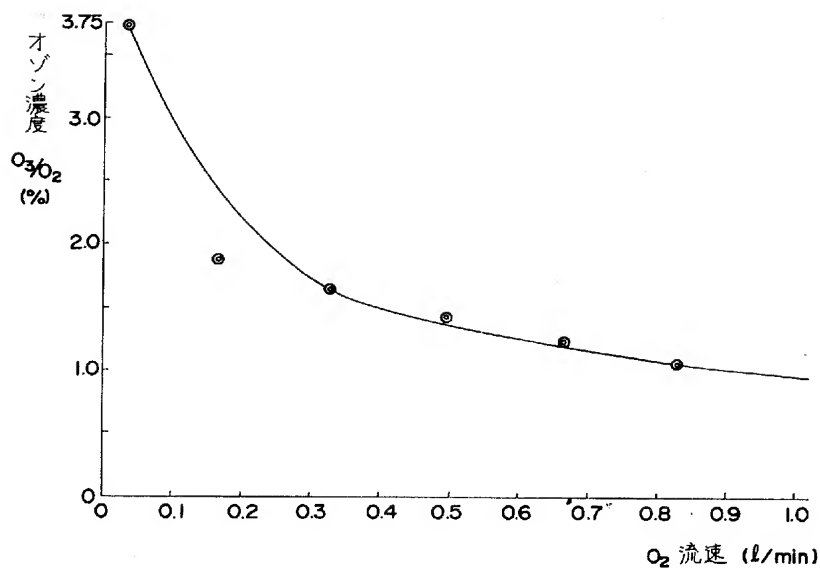


07

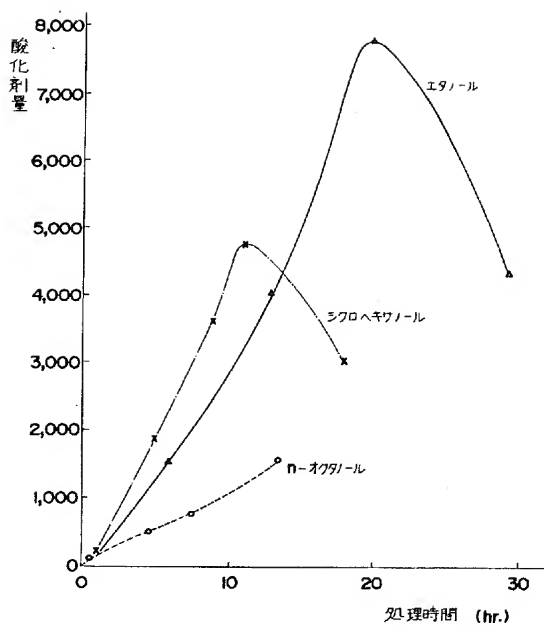
第2図



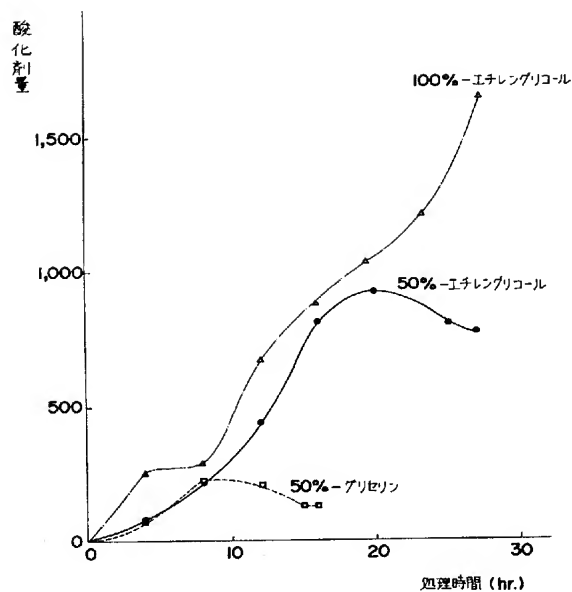
第3図



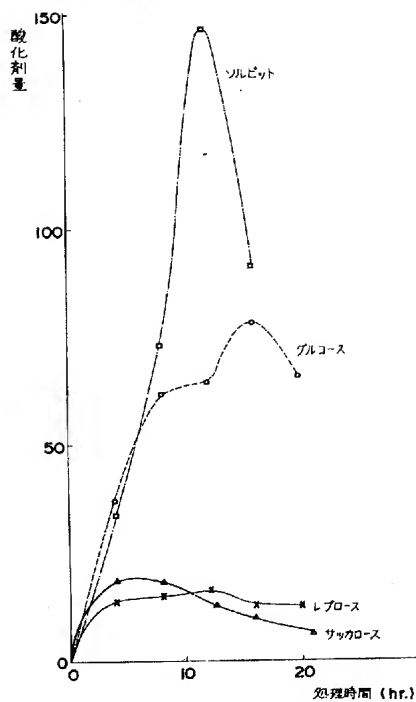
第4図



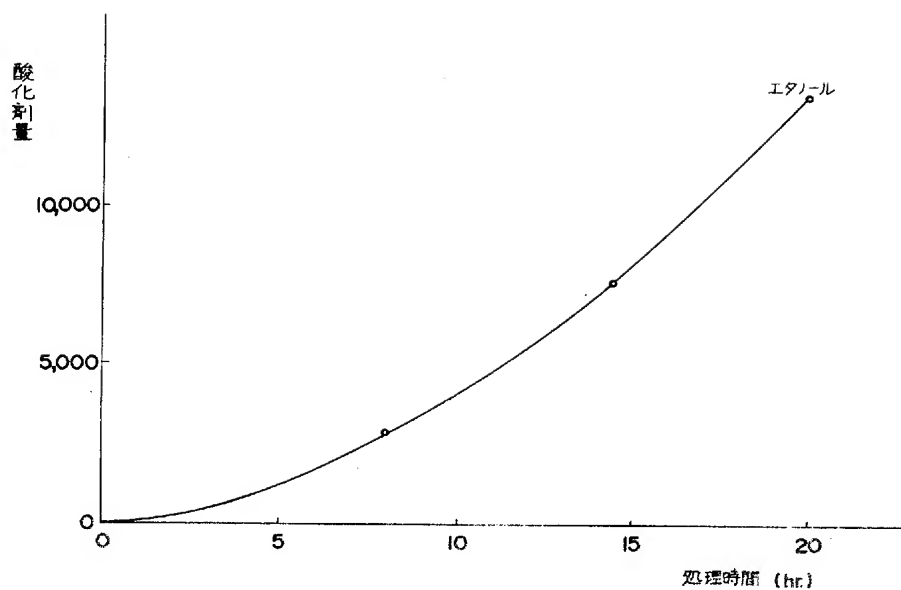
第5図



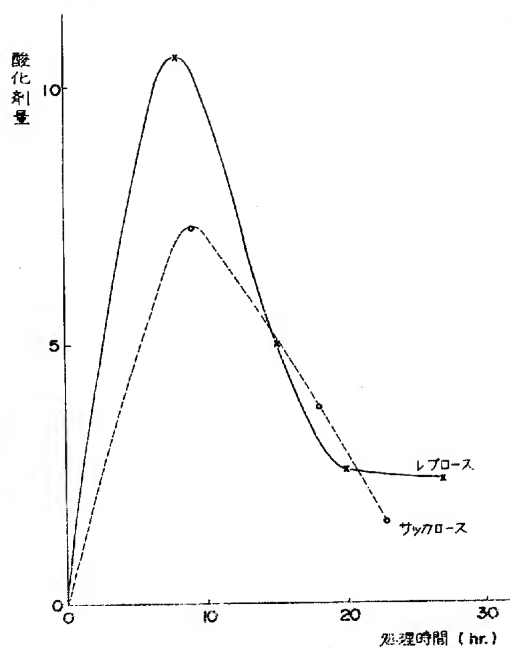
第6図



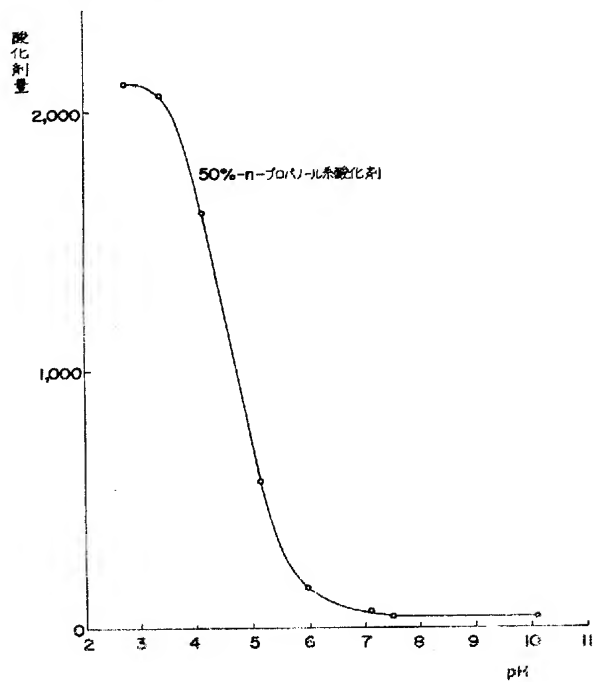
第7図



第8図

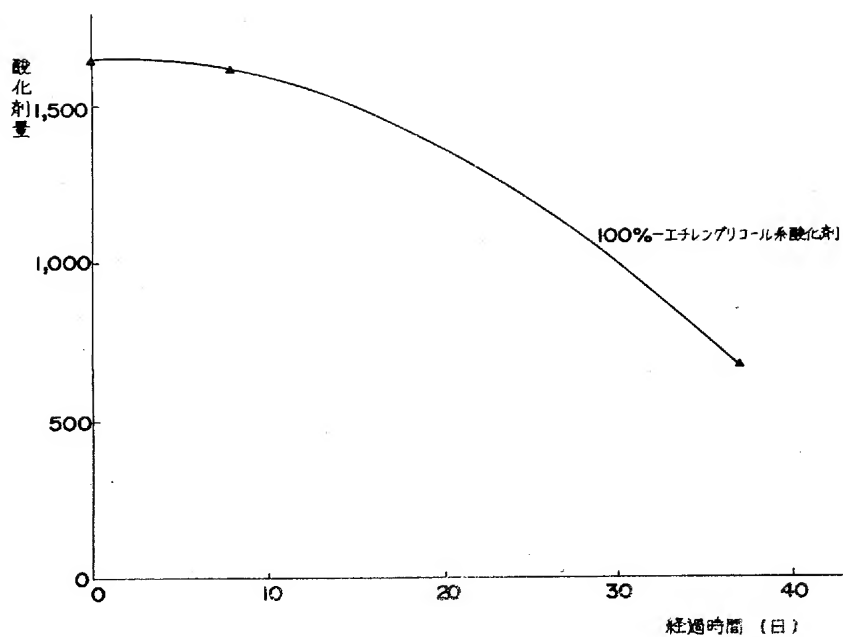


第9図

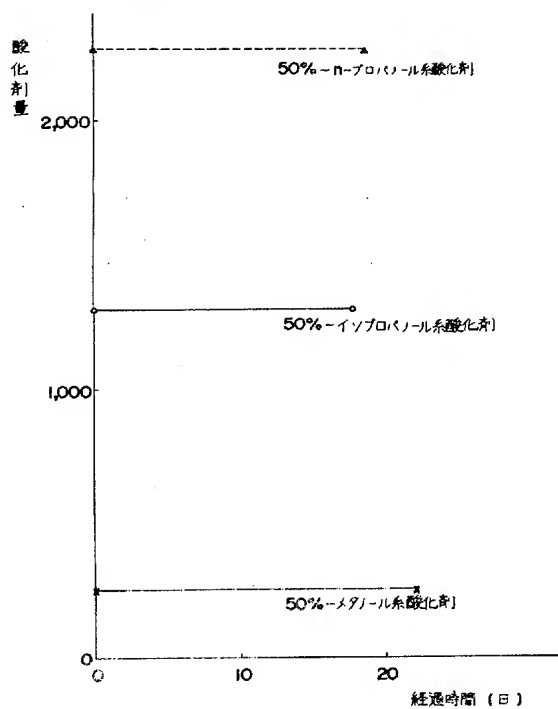




第10図



第11図



**PAT-NO:** JP355145620A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 55145620 A  
**TITLE:** PREPARATION OF OXIDIZING AGENT  
**PUBN-DATE:** November 13, 1980

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
INOUE, MAKOTO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
SONY CORP	N/A

**APPL-NO:** JP54053587  
**APPL-DATE:** May 1, 1979

**INT-CL (IPC):** C07C027/10 , C09K003/00

**US-CL-CURRENT:** 549/431

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To obtain a stable and safe oxidizing agent, readily at a low cost, in high yield, without pollution, suitable for the surface treatment of semiconductors, by the cleavage of the carbon-carbon saturated bond of a saturated alcohol with ozone.

**CONSTITUTION:** A saturated alcohol (S) or a solution comprising preferably 50% or more S, e.g. methanol, ethanol or n-propanol, is treated with ozone, e.g. ozone of 100% purity or its mixture with O<sub>2</sub> or air, to give an oxidizing agent. The alcohol (S) or its solution, neutral and directly used as the raw material, has advantages of preparation and safety. This oxidizing agent is usable for a variety of reactions due to its water-solubility, may be applied extensively, free from accidents e.g. combustion and relatively stable at around room temperature, and has a delayed effect. It decomposes slowly at room remperature, without losing its activity for several months.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio